

FUKUOKA, Hirofumi et al,
Feb. 26, 2002
BSKB, LLP

日本国特許庁 (703) 205-8000
JAPAN PATENT OFFICE 0171-0826A
10F1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 2月28日

出願番号

Application Number:

特願2001-053903

出願人

Applicant(s):

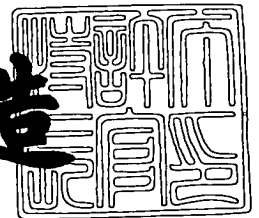
信越化学工業株式会社



2001年 8月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3076020

【書類名】 特許願

【整理番号】 13012

【提出日】 平成13年 2月28日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C01B 33/12

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社 群馬事業所内

【氏名】 福岡 宏文

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社 群馬事業所内

【氏名】 宮脇 悟

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 有限会社磯部サービス内

【氏名】 大岡 憲司

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社 群馬事業所内

【氏名】 上野 進

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社 群馬事業所内

【氏名】 荒又 幹夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 信越化学工業株式会社社内

【氏名】 福田 健

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100103595

【弁理士】

【氏名又は名称】 西川 裕子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化珪素粉末及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 SiO_x で表され、 x の範囲が $1.05 \leq x \leq 1.5$ 、BET比表面積が $5 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする酸化珪素粉末。

【請求項2】 少なくとも二酸化珪素粉末を含む混合原料粉末を、不活性ガス雰囲気下又は減圧下、 $1100 \sim 1600^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱して SiO ガスを発生させた後、この SiO ガス中に連続的又は間欠的に酸素ガスを供給して混合ガスとし、この混合ガスを冷却した基体表面に析出させることを特徴とする請求項1記載の酸化珪素粉末の製造方法。

【請求項3】 前記冷却した基体表面の温度が、 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項2記載の酸化珪素粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば、リチウムイオン二次電池の負極活性物質等として好適に利用される酸化珪素粉末及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

SiO で表される酸化珪素は公知の物質であり、化学的に活性であることを活用して工業的に有用なアルキルハロシラン合成に用いたり (Gary N. Borkerman et al., USP5051247)、更には直接シロキサンを合成する試みも行われている (Peter L. Timms and William N. Rowlands, EPA0406000A2 Polysiloxane oils and process for their preparation)。また、酸化珪素を低温でマグネシウムと反応させることにより、珪化マグネシウムが得られたとの報告もある (Fuglein, E; Schubert, U, Chem. Mater. 1999, 11, 865-866)。

また、リチウムイオン二次電池の負極活物質として SiO_x を用いることで、リチウムイオンの吸蔵放出が容易となる（特開平9-7638号公報）との報告もあり、酸化珪素は、近年リチウムイオン二次電池の負極活物質としての用途の拡大も期待されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述のリチウムイオン二次電池負極材として、酸化珪素 SiO_x 粉末を用いた場合、初期容量は大幅に向上するものの、サイクル性が低下するという問題があった。

【0004】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、リチウムイオン二次電池負極材として用いた場合に、サイクル性の低下を招くことなく、高容量を維持できる酸化珪素粉末及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を行った結果、一般式 SiO_x で表される酸化珪素粉末の x 値及びBET比表面積が特定範囲にある酸化珪素粉末をリチウムイオン二次電池負極材として用いた場合に、サイクル性が良好で高容量なリチウムイオン二次電池が得られることを見出すと共に、上記特定範囲の物性の酸化珪素粉末を製造する条件を確立して、本発明を完成するに至った。

【0006】

即ち、本発明は、

(1) 一般式 SiO_x で表され、 x の範囲が $1.05 \leq x \leq 1.5$ 、BET比表面積が $5 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする酸化珪素粉末、及び、

(2) 少なくとも二酸化珪素粉末を含む混合原料粉末を、不活性ガス雰囲気下又は減圧下、 $1100 \sim 1600^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱して SiO ガスを発生させた後、この SiO ガス中に連続的又は間欠的に酸素ガスを供給して混合ガスとし、この混合ガスを冷却した基体表面に析出させることを特徴とする上記酸化珪素粉

末の製造方法

を提供する。

【0007】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明に係る酸化珪素粉末は、一般式 SiO_x で表され、 x の範囲が $1.05 \leq x \leq 1.5$ 、BET比表面積が、 $5 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする。

【0008】

本発明における一般式 SiO_x で表される酸化珪素粉末の x の値が 1.05 未満では、当該酸化珪素粉末をリチウムイオン二次電池負極材として用いた場合、初期容量の増加は見られるものの、サイクル性が低下する。一方、 x の値が 1.5 を超えると、サイクル性の向上は見られるものの、充放電容量が低下する。より好ましい x の値は $1.1 \leq x \leq 1.3$ である。

【0009】

ここで、 SiO_x で表される酸化珪素粉末の x 値により、リチウムイオン二次電池の電池特性が変化することについては明確ではないが、 x 値、即ち原子状に分散した酸素量が増加することにより、リチウムイオン吸蔵時の体積膨張率が小さくなり、その結果、充放電を繰り返した際の負極材の破壊、微粉化が減少し、サイクル性が向上するものと推測される。

【0010】

また、本発明における酸化珪素粉末の BET比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、表面活性が低下するため、当該酸化珪素粉末をリチウムイオン二次電池用負極材として用いた場合、リチウムイオン吸脱着量が減少し、結果として、充放電容量が減少することとなる。一方、BET比表面積が $300 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、表面酸化が起こり易くなるため、 SiO_2 の割合が増加し、その結果、 x 値が大きくなり、充放電容量が低下することとなる。より好ましい BET比表面積は、 $10 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0011】

本発明に係る酸化珪素粉末の製造方法は、少なくとも二酸化珪素粉末を含む混合原料粉末を、不活性ガス雰囲気下又は減圧下、 $1100\sim 1600^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で加熱して SiO ガスを発生させた後、この SiO ガス中に連続的又は間欠的に酸素ガスを供給して混合ガスとし、この混合ガスを冷却した基体表面に析出させることを特徴とする。

【0012】

ここで、二酸化珪素粉末を含む混合原料粉末には、二酸化珪素と、これを還元する粉末との混合物を用いる。具体的な還元粉末としては、例えば、金属珪素、炭素含有粉末が挙げられる。これらのうちでも、反応性向上及び収率向上という点を考慮すると、金属珪素を用いるのが好適である。

なお、金属珪素としては、特に限定はないが、生成した酸化珪素粉末の純度向上という点を考慮すると、半導体グレード Si 、セラミックスグレード Si 、ケミカルグレード Si のような高純度のものを用いるのが好適である。

また、上記二酸化珪素とこれを還元する粉末との混合割合は適宜選定されるが、完全に還元がなされるように調合することが好ましい。

【0013】

本発明においては、上記二酸化珪素とこれを還元する粉末との混合物を $1100\sim 1600^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $1200\sim 1500^{\circ}\text{C}$ に加熱保持する。

上述した混合原料粉末を加熱する温度が、 1100°C 未満では、反応が進行し難く、生産性が低下することとなる。一方、 1600°C より高いと、混合原料が溶融して、反応性が低下すると共に、炉材の選定が困難になる。

なお、炉内雰囲気は不活性ガス下又は減圧下であるが、減圧下で反応を行う方が、熱力学的に反応性が高くなるため、低温での反応が可能となる点で有利である。

【0014】

原料粉末を加熱することにより発生した SiO ガスは、搬送管を通じて酸化珪素粉末を析出させる析出室に供給することとなるが、この際、搬送管は、 $1000\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $1100\sim 1200^{\circ}\text{C}$ に加熱保持することが望ましい。即ち、搬送管の温度が 1000°C 未満では、 SiO ガスが搬送管内壁に

析出付着し、運転上支障をきたして、安定した連続運転が不可能になるおそれがある。一方、 1300°C を超える温度に加熱しても、それ以上の効果が得られないばかりか、電力コストの上昇を招く場合が生じる。

【0015】

また、析出室に搬送された SiO ガスに供給する酸素ガスは、酸素ガスそのものとして供給してもよく、酸素ガスを含む不活性ガスとして供給してもよい。酸素ガスを供給する際のガス流量及びガス供給時間により、得られる酸化珪素粉末(SiO_x)における x 値を調整することができる。

なお、酸素ガス等の供給方法には、特に限定はなく、目的に応じて連続的又は間欠的な方法等、適宜選択することができる。また、 SiO ガスに酸素ガスを供給し、混合する温度は、 $800\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 、特に $900\sim 1100^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。

【0016】

上述のように SiO ガスに酸素ガスを供給して得られる混合ガスを、前述の析出室内に配置され、冷媒で冷却された基体表面上に析出させて、所定の x 値を有する酸化珪素粉末(SiO_x)を得ることができる。

この際、基体表面の温度としては、特に限定はないが、 $200\sim 400^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。基体表面温度が 200°C 未満では、BET比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ よりも大きくなり、得られる酸化珪素粉末の純度が低下するおそれがある。一方、基体表面温度が 400°C より高いと、BET比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 未満となり、得られた酸化珪素粉末の活性が低下するおそれがある。

【0017】

ここで、使用する冷媒の種類については、特に限定はなく、例えば、水、熱媒のような液体、空気、窒素ガスのような気体等を、適宜選択して用いればよい。

また、基体の種類についても特に限定はないが、加工性を考慮すると、SUS、モリブデン、タングステン等の高融点金属を用いることが好ましい。

【0018】

なお、基体表面温度によるBET比表面積の変化の原因については、定かではないが、基体表面の温度を高くすることにより、析出物表面の活性が向上し、そ

の結果、融着により緻密化するため、BET比表面積が低下するものと考えられる。

【0019】

上述のように基体上に析出した酸化珪素粉末は、かき取り等の適宜な手段により、回収する。また、回収した酸化珪素粉末は、必要に応じて、ボールミル等の適宜な手段で粉碎し、所望の粒径とすることができる。

【0020】

次に、本発明の酸化珪素粉末の製造方法に使用する製造装置について説明する。図1には、本発明の一実施形態に係る製造装置1が示されている。

製造装置は、反応炉10及び析出室20を備え、これらの反応炉10及び析出室20は、内部にヒーター31が内蔵された搬送管30で連結されている。

反応炉10の内部には、マッフル11が配設されると共に、このマッフル11を取り囲むようにヒーター12が設置されている。また、ヒーター12の周囲には断熱材13が配設されている。

【0021】

マッフル11の内部は反応室14とされており、この反応室14内に二酸化珪素粉末を含む混合原料粉末15を収容する原料容器16が設置されている。原料容器16に収容された混合原料粉末15を、上述のヒーター12で所定温度に加熱した際に生じる酸化珪素ガスは、マッフル11に接続された搬送管30内を通過して、析出室20へ送られることとなる。

【0022】

一方、析出室20の内部には、基体21と、析出室20内部を加熱するためのヒーター22とが設置されると共に、析出室20内に酸素ガス等を導入するためのガス導入管23、及び製造装置の内部を減圧下に保つための真空ポンプ24が接続されている。

基体21は、内部に冷媒通路（図示省略）が形成されており、この冷媒通路に、冷媒導入管25及び冷媒排出管26が連結されている。

即ち、搬送管30を通じて析出室20内に導入された酸化珪素ガスは、基体21表面と接触し、冷却されて酸化珪素粉末として析出することとなる。

【0023】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は、下記の実施例に限定されるものではない。

【0024】

【実施例1】

図1に示される製造装置1を用いて、酸化珪素 SiO_x 粉末を製造した。原料として、二酸化珪素粉末（BET比表面積： $200\text{ m}^2/\text{g}$ ）と、セラミックスグレード用金属珪素粉末（BET比表面積： $4\text{ m}^2/\text{g}$ ）とを等量モルの割合で混合した混合原料粉末15を用いた。

【0025】

まず、上記混合原料粉末15をマッフル11の容積が 6000 cm^3 の反応炉10内に200g仕込んだ。続いて、真空ポンプ24により反応炉10内を0.1 Torr以下まで減圧した後、ヒーター12に通電して 1350°C の温度まで昇温し、この温度に保持した。一方、搬送管30をヒーター31にて 1100°C に加熱し、この温度に保持した。

この後、析出室20内のヒーター22に通電し、析出室20内の温度を 900°C とすると同時に、SUS製基体21（表面積 200 cm^2 ）の冷媒通路に水5.0NL/minを通過させた。

【0026】

また、析出室20内にガス導入管23から、酸素ガスを20%含んだアルゴンガスを $50\text{ cc}/\text{min}$ で連続的に供給した。

なお、この条件下での基体21の表面温度は、約 280°C である。

上記条件にて、5時間運転を行った結果、基体21の表面には黒色塊状の SiO_x が160g析出していた。この塊状析出物を回収した後、ボールミルで5時間粉碎し、酸化珪素粉末を得た。

得られた酸化珪素粉末は、BET比表面積 $210\text{ m}^2/\text{g}$ 、一般式 SiO_x （ $x = 1.22$ ）で表せる非晶質粉末であった。

【0027】

次に、得られた酸化珪素粉末100重量部、導電材としてグラファイト90重量部、及び結着材としてポリフッ化ビニリデン20重量部（N-メチルピロリドン溶媒）を混練し、その一部をステンレス製メッシュに塗布、圧着し、真空乾燥機にて120℃で一晩乾燥し、酸化珪素を含む電極を得た（製造条件及び酸化珪素物性を表1に示す）。

【0028】

上述のようにして得られた電極の充放電特性を評価するために、対極にリチウム箔を使用し、非水電解質として六フッ化リンリチウムをエチレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンの1/1混合液に1mol/Lの濃度で溶解した非水電解質溶液を用い、セパレーターに厚さ30 μ mのポリエチレン製微多孔質フィルムを用いた評価用リチウムイオン二次電池を作成した。

【0029】

作成したリチウムイオン二次電池を一晩室温で放置した後、二次電池充放電試験装置（（株）ナガノ製）を用い、0.5mA/cm²の定電流で、放電の終止電圧0.003V、充電の終止電圧1.800Vの条件で繰り返し（10サイクル）の充放電試験を行った。結果を表2に示す。

【0030】

〔実施例2～4〕

析出室20内の温度、基体21内に流す水量、20%の酸素含有アルゴンガスを表1のように変えた以外は、実施例1と同様にして、一般式SiO_xで表される酸化珪素粉末を製造した。

また、得られた各酸化珪素粉末を用いて、実施例1と同様の充放電試験を行った。充放電試験結果を表2に示した。

【0031】

〔比較例1～4〕

析出室20内の温度、基体21内に流す水量、20%の酸素含有アルゴンガスを表1のように変えた以外は、実施例1と同様にして、一般式SiO_xで表される酸化珪素粉末を製造した。

また、得られた各酸化珪素粉末を用いて、実施例1と同様の充放電試験を行っ

た。充放電試験結果を表 2 に示した。

【 0 0 3 2 】

【表 1】

	SiO _x 製造条件				SiO _x	
	析出室 温度 (°C)	水量 (NL/min)	Ar+20%O ₂ ガス量 (cc/min)	基体表面 温度 (°C)	x値	BET 比表面積 (m ² /g)
実施例 1	900	5.0	50	280	1.22	210
実施例 2	900	5.0	200	280	1.45	200
実施例 3	800	7.0	50	210	1.32	280
実施例 4	1000	5.0	50	360	1.15	35
比較例 1	900	5.0	0	280	1.01	210
比較例 2	900	5.0	300	280	1.65	230
比較例 3	700	7.0	50	160	1.30	350
比較例 4	1050	5.0	50	420	1.10	3

【 0 0 3 3 】

【表 2】

	初回の充放電			10回目の充放電		
	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	容量 損失率 (%)	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	放電 維持率 (%)
実施例 1	1150	742	35	570	566	76
実施例 2	1010	720	29	560	557	77
実施例 3	1045	810	22	577	570	70
実施例 4	1180	780	34	590	583	75
比較例 1	1320	610	53.8	235	222	36
比較例 2	400	315	21	260	255	81
比較例 3	312	240	23	190	185	77
比較例 4	420	310	26	240	235	76

【 0 0 3 4 】

【発明の効果】

以上に述べたように、本発明の酸化珪素粉末は、一般式 SiO_x で表される x 値が所定範囲に制御されていることから、当該酸化珪素粉末をリチウムイオン二

次電池負極材として用いた場合、高容量、かつサイクル性の優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる。しかも、工業的規模の生産にも十分耐えられるものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の一実施形態に係る酸化珪素製造装置を示す概略断面図である。

【符号の説明】

1 酸化珪素粉末製造装置

10 反応炉

11 マッフル

12 ヒーター

13 断熱材

14 反応室

15 混合原料粉末

16 原料容器

20 析出室

21 基体

22 ヒーター

23 ガス導入管

24 真空ポンプ

25 冷媒導入管

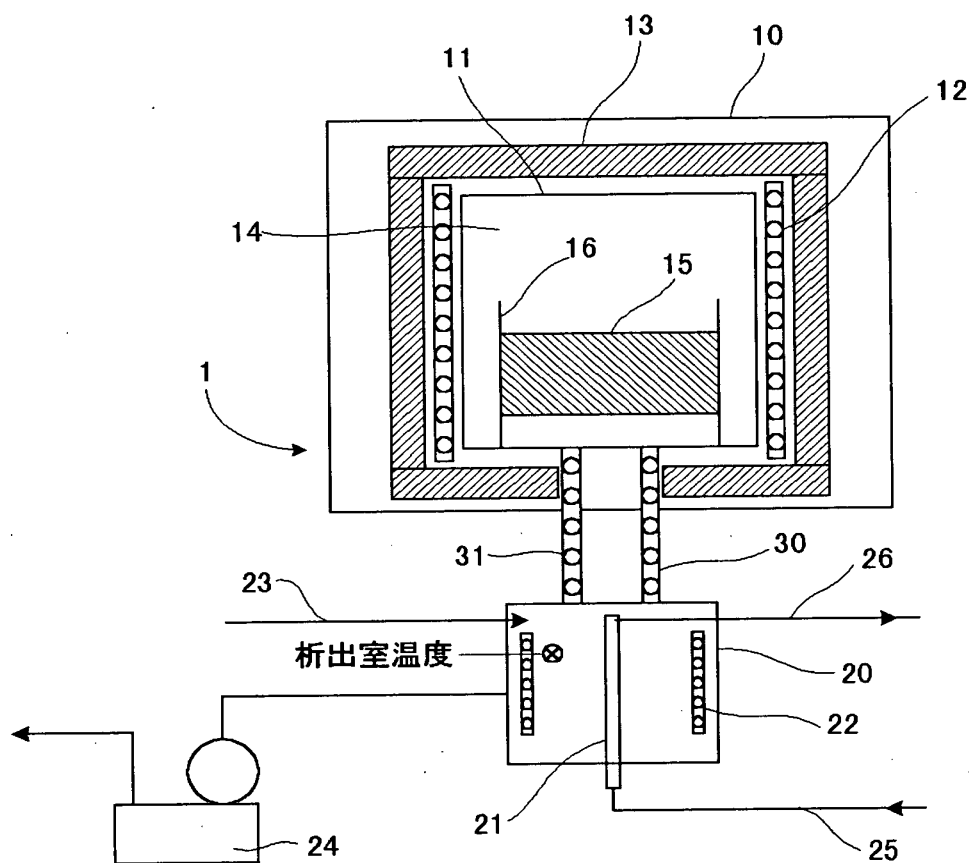
26 冷媒排出管

30 搬送管

31 ヒーター

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 リチウムイオン二次電池負極材として用いた場合に、サイクル性の低下を招くことなく、高容量を維持できる酸化珪素粉末を提供すること。

【解決手段】 一般式 SiO_x で表され、 x の範囲が $1.05 \leq x \leq 1.5$ 、BET比表面積が、 $5 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ である酸化珪素粉末。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日 1990年 8月22日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
氏 名 信越化学工業株式会社